

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/44357 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08K 3/00, 5/00, B29C 65/16 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12159 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Dezember 2000 (04.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 60 104.6 14. Dezember 1999 (14.12.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JOACHIMI, Detlev [DE/DE]; Scheiblerstrasse 103, 47800 Krefeld (DE). ELSCHNER, Andreas [DE/DE]; Lederstrasse 6, 45479 Mülheim a.d.R. (DE). BOTZEN, Manfred [DE/DE]; Parkstrasse 104, 47829 Krefeld (DE). KRAUSE, Frank [DE/DE]; Franz-Hitze-Strasse 11, 51469 Bergisch Gladbach (DE). MAGERSTEDT, Herbert [DE/DE]; Hölderlinstrasse 16, 47445 Moers (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LASER BEAM WELDABLE THERMOPLASTIC MOLDING MATERIALS

(54) Bezeichnung: LASERDURCHSTRAHLSCHEISSBARE THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to darkened thermoplastic molding materials and to shaped parts produced therefrom which, in the wavelength range of 700 to 1200 nm, are laser-transmitting at least in the spectral partial ranges, and which can be welded to laser-absorbing shaped parts by means of laser beam welding.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft dunkel eingefärbte thermoplastische Formmassen und daraus gefertigte Formteile, die im Wellenlängenbereich von 700 bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen lasertransmittierend sind und durch Laserdurchstrahlsschweißen mit laserabsorbierenden Formteilen verschweißt werden können.

WO 01/44357 A1

Laserdurchstrahlschweißbare thermoplastische Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft dunkel eingefärbte thermoplastische Formmassen  
5 und daraus gefertigte Formteile, die im Wellenlängenbereich von 700 bis 1200 nm  
zumindest in spektralen Teilbereichen lasertransmittierend sind und durch Laser-  
durchstrahlschweißen mit laserabsorbierenden Formteilen verschweißt werden  
können.

10 Für die Verschweißung von Kunststoffformteilen existieren verschiedene Verfahren  
(Kunststoffe 87, (1997), 11, 1632-1640). Voraussetzung für eine stabile Schweißnaht  
ist im Falle der weit verbreiteten Verfahren des Heizelementschweißens und des  
Vibrationsschweißens (z.B. von Kfz-Saugrohren) ein ausreichendes Erweichen der  
Verbindungspartner in der Kontaktzone vor dem eigentlichen Fügeschritt.

15 Beim Zusammenpressen der Schweißpartner ist es für die Festigkeit der zu bildenden  
Schweißnaht entscheidend, dass der hierfür aufgewendete Druck in einem bestimm-  
ten, optimalen Bereich liegt. Er sollte nicht zu groß sein, da sonst zuviel Schmelze  
aus der Kontaktzone herausgepresst wird, darf aber auch nicht zu klein sein, da es  
20 sonst ebenfalls zu Schwachstellen in der Schweißnaht kommt. Dies hat u.a. seine  
Ursache darin, dass bei vielen technischen Teilen, die miteinander verschweißt  
werden sollen, eine 100 % ige Passgenauigkeit nicht erreicht werden kann. Durch  
genügend hohen Anpressdruck kann nun zwar Kontakt der Formteilhälften über die  
gesamte Schweißnaht erzielt werden, die lokal unterschiedlichen Druckverhältnisse  
25 führen jedoch zu unterschiedlich starkem Ausfließen von Schmelze aus der  
Schweißnaht und damit zu lokal unterschiedlich hohen Festigkeiten. Eine Verringe-  
rung des Problems ist zum Beispiel durch Erhöhung der Schmelzeviskosität möglich  
(EP-A 0 685 528 A1), was ein geringeres Ausfließen der Schmelze aus der Fügezone  
bedingt.

30

Als alternative Methode zum Vibrationsschweißen und Heizelementschweißen findet das Laserdurchstrahlschweißen, insbesondere mit Diodenlaser in letzter Zeit immer stärkere Verbreitung. Grundlage des Laserstrahlschweißens von Kunststoffen ist die Strahlungsabsorption in der Formmasse. Reine Polymere sind für Laserstrahlung weitgehend transparent bzw. transluzent, d.h. sie absorbieren nur schlecht. Durch Pigmente, Füll- bzw. Verstärkungsstoffe und Additive kann die Absorption und damit die Umwandlung von Laserlicht in Wärme gesteuert werden.

Grundlegende Prinzipien des Laserdurchstrahlschweißens sind in der Fachliteratur beschrieben (Kunststoffe 87 (1997) 3, 348-350; Kunststoffe 88 (1998) 2, 210-212; Kunststoffe 87 (1997) 11, 1632-1640; Plastverarbeiter 50 (1999) 4, 18-19; Plastverarbeiter 46 (1995) 9, 42-46).

Voraussetzung für die Anwendung des Laserstrahlschweißens ist, dass die vom Laser emittierte Strahlung zunächst einen Fügepartner, der für Laserlicht der eingesetzten Wellenlänge ausreichend transparent ist, durchdringt, und dann vom zweiten Fügepartner in einer dünnen Schicht von einigen 100 µm absorbiert und in Wärme umgewandelt wird, die zum Aufschmelzen in der Kontaktzone und letztlich zur Verbindung beider Fügepartner durch eine Schweißnaht führt.

Im Bereich der Wellenlänge der für das Thermoplastschweißen üblicherweise eingesetzten Laser (Nd:YAG-Laser: 1060 nm; Hochleistungsdiodenlaser: 800 bis 1000 nm) sind teilkristalline Thermoplaste wie Polyamide, z.B. Polyamid 6 (PA6) und Polyamid 66 (PA66), oder Polyester, z.B. Polybutylenterephthalat (PBT) und Polyethylenterephthalat (PET), weitgehend transparent bzw. lasertransluzent.

Wenn im folgenden die Begriffe lasertransparent und laserabsorbierend verwendet werden, beziehen sie sich immer auf den oben genannten Wellenlängenbereich. Es kommt jedoch durch die teilkristalline Morphologie zu mehr oder weniger starker Streuung des Laserlichtes, so dass ein großer Teil der Transmission auf den diffusen Anteil entfällt. Die Messung des Transmissionsvermögens für IR-Laserlicht erfolgt

üblicherweise mit einem Spektralphotometer und einer integrierenden Photometerkugel. Diese Messanordnung detektiert auch den diffusen Anteil der transmittierten Strahlung. Es wird nicht nur bei einer Wellenlänge, sondern in einem Spektralbereich gemessen, der alle z.Zt. für den Schweißvorgang eingesetzten Laserwellenlängen umfasst.

Beeinträchtigt wird die Transmission von Laserlicht durch Bestandteile der thermoplastischen Formmassen, die Licht der entsprechenden Wellenlänge absorbieren. Dies sind insbesondere Ruße, aber auch andere Farbstoffe, Pigmente oder Füll- und Verstärkungsstoffe, z.B. Kohlenstofffasern. Für die erfolgreiche technische Anwendung des Laserdurchstrahlsschweißens für die Verbindung von Formteilen aus thermoplastischen Formmassen ist also eine laserstrahlabsorbierende Formmasse und eine weitgehend laserstrahltransparente Formmasse erforderlich.

Für die laserabsorbierende Formmasse können z.B. im Falle von glasfaserverstärkten PA6-Compounds rußhaltige Formmassen eingesetzt werden. Derartige Formmassen werden z.B. üblicherweise auch für Saugrohre von Kraftfahrzeugverbrennungsmotoren, die im Vibrationsschweißverfahren gefügt werden, eingesetzt.

Falls die Absorption der Strahlung sehr oberflächennah erfolgt, was u.U. zu geringerer Schweißnahtfestigkeit führt, kann ggf. durch Reduzierung der Rußkonzentration eine Verbesserung erzielt werden (Kunststoffe 87 (1997) 3, 348-350).

In EP-A 0 751 865 wird ein Verfahren des Laserdurchstrahlsschweißens beschrieben, bei dem ein erstes Werkstückteil mit einer Transmission von größer 60 % mit einem zweiten Werkstückteil vernachlässigbarer Transmission verschweißt wird. Die geringe Transmission des Gehäusesockels wird dabei durch eine Pigmentierung mit 1% bis 2% Farbstoffe und für den Gehäusedeckel mit einer geringeren Farbmittelkonzentration, gegebenenfalls auch ohne Pigmentierung erzielt. Welche Pigmente bzw. Farbmittel geeignet sind, ist nicht beschrieben.

Prinzipiell ist also die Kombination von z.B. nicht eingefärbtem glasfaserverstärktem PA6 als lasertransparentem Partner mit einem mittels Ruß eingefärbten glasfaserverstärkten PA6 als laserabsorbierendem Partner eine Möglichkeit, um zu einer festen Verbindung von zwei Formteilen aus in diesem Falle glasfaserverstärkten PA6 zu gelangen.

Die Verbindung eines schwarzen (z.B. mittels Ruß eingefärbten laserabsorbierenden) mit einem farblosen bzw. weißen (nicht eingefärbten, lasertransparenten) Formteil ist jedoch für viele Anwendungen problematisch. Insbesondere bei Anwendungen mit hoher Temperaturbelastung ( $T > 100^\circ\text{C}$ ), wie sie z.B. für Polyamidformteile im Automobilbereich typisch ist, kommt es bei nicht eingefärbten Formteilen sehr schnell zu einer unansehnlichen Vergilbung bis Verbräunung der Oberfläche, die aus ästhetischen Gründen unerwünscht ist.

Das am häufigsten zur Schwarzeinfärbung von technischen Thermoplasten verwendete Farbmittel ist Ruß, wobei Ruße zum Einsatz kommen, die über verschiedene Verfahren hergestellt werden und unterschiedliche Korngrößenverteilungen bzw. spezifische Oberflächen besitzen. Die Verwendung von Rußen ist für die Schwarzeinfärbung deutlich kostengünstiger als organische oder anorganische Farbmittel.

In vielen Fällen wirkt sich die Einfärbung mit Rußen oder anorganischen Pigmenten jedoch negativ auf mechanische Eigenschaften von technischen Thermoplasten, insbesondere auf die Zähigkeit, gemessen z.B. als Izod-Schlagzähigkeit nach ISO 180 1C, aus.

In manchen technischen Thermoplasten, z.B. in Polyamid 6 und Polyamid 66 wirken Ruße außerdem als Nukleierungsmittel, d.h. der Ruß wirkt als Kristallisationskeim in der Polyamidschmelze und fördert somit die Kristallisation. Beschleunigte Kristallisation führt jedoch häufig zu einer Verschlechterung der Oberflächenqualität, insbesondere bei im Spritzgießverfahren hergestellten Formteilen. Deshalb wird in thermoplastischen Formmassen häufig eine möglichst geringe Konzentration an Ruß

eingesetzt. Glasfaserverstärkte Polyamid-6-Formmassen weisen aber auch bei sehr geringen Anteilen an Ruß (<0,2 %) noch eine so geringe Transmission für Laserlicht auf, dass keine Verschweißung von Formteilen entsprechend dem in EP-A 0 751 865 beschriebenen Verfahren möglich ist. Noch weitergehende Reduzierung der Rußkonzentration führt zwar zu einer Erhöhung der Transmission, geht jedoch stark zu Lasten eines gleichmäßigen Farbeindrucks für das gesamte Werkstück.

Wünschenswert ist eine möglichst einheitliche Farbgebung der zu verschweißenden Fügepartner bei möglichst guter Oberflächenqualität. Gute Oberflächenqualität bedeutet hier vor allem möglichst glatte Oberfläche mit hohem Glanz.

Es besteht daher die Aufgabe, dunkle, lasertransmittierende Formmassen für die Herstellung von Formteilen mit hoher Oberflächenqualität, die sich im Laserdurchstrahlverfahren gut mit laserabsorbierenden Formteilen verbinden lassen, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform beide Formteile für das menschliche Auge eine sehr ähnliche optische Erscheinung hinsichtlich Farbe und Oberflächenqualität aufweisen, zu finden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass durch Kombination von mehreren nicht schwarzen Farbmitteln in einer thermoplastischen Formmasse Formteile mit einem schwarzer Farbeindruck (vergleichbar einer Einfärbung mit Ruß) und sehr guter Oberflächenqualität hergestellt werden können, deren Lasertransparenz im Bereich von nicht eingefärbtem Material liegt, und die daher gut mit einem laserabsorbierenden Fügepartner verschweißt werden können.

Die Kombination der Farbmittel ist für den schwarz eingefärbten Formkörper der vom Laser durchstrahlt wird so zu wählen, dass die Transmission im VIS Spektralbereich (Wellenlängenbereich des Lichtes von 400 nm bis 700 nm), zumindest in spektralen Teilbereichen <10 % ist und im NIR-Bereich (Wellenlängenbereich des Lichtes von 700 nm bis 1200 nm) >10 %. Vorzugsweise sollte die Trans-

mission im NIR  $>20\%$  und die Transmission im VIS  $<5\%$  betragen, besonders bevorzugt  $<1\%$  (VIS) und  $>30\%$  (NIR).

5 Die Farbmittel sind so zu kombinieren, dass bei Verwendung in einer nichtstreuenden Matrix die Extinktion bei 1 mm Schichtdicke im VIS-Bereich  $E \geq 2$  und im NIR-Bereich  $E \leq 2$  beträgt. Bevorzugt beträgt die Extinktion bei 1 mm Schichtdicke im VIS-Bereich  $E > 2,5$  bei  $E < 1$  im NIR-Bereich und besonders bevorzugt  $E > 3$  im VIS-Bereich bei  $E < 0,1$  im NIR-Bereich.

10 Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen, die mit Kombination von mindestens zwei Farbmitteln so eingefärbt sind, dass ein dunkler Farbeindruck (Normfarbwert  $Y < 30$ , bevorzugt  $Y < 20$ , besonders bevorzugt  $Y < 10$ ) der Formmasse resultiert und dass im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen  
15 kann, geringe oder keine Transmission ( $\leq 10\%$ ) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von  $>10\%$  bei Bestrahlen mit LASER-Licht auftritt.

Bevorzugt sind Formmassen, die im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis  
20 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ( $\leq 5\%$ ) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von  $>20\%$  aufweist und die Formmasse einen dunklen Farbeindruck (Normfarbwert  $Y < 30$ , bevorzugt  $Y < 20$ , besonders bevorzugt  $Y < 10$ ) liefert.

25 Besonders bevorzugt sind Formmassen, die im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ( $\leq 1\%$ ) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission  
30 von  $>30\%$  aufweist und einen dunklen Farbeindruck (Normfarbwert  $Y < 30$ , bevorzugt  $Y < 20$ , besonders bevorzugt  $Y < 10$ ) liefert.

Die Lösung ist auf alle lasertransparenten Kunststoffe anwendbar, insbesondere auf Polyamide und thermoplastische Polyester.

- 5 Als Polymermatrix eignen sich Polymere oder Copolymere, z. B. auf Basis von Polyalkylenterephthalaten, aromatischen Polyestern, Polyamid, Polycarbonat, Polyacrylat, Polymethacrylat, ABS-Pfropfpolymerisate, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyoxymethylen, Polyimid, Polyether und Polyetherketone, die einzeln oder als Blend aus verschiedenen Polymeren eingesetzt werden können.
- 10

- Die erfindungsgemäßen Polyamide können nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert werden und im speziellen Anwendungsfall allein oder in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren, polymeren Legierungspartnern (z.B. Elastomeren) oder auch Verstärkungsmaterialien (wie z.B. mineralischen Füllstoffen oder Glasfasern), zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet werden. Geeignet sind auch Blends mit Anteilen von anderen Polymeren z.B. von Polyethylen, Polypropylen, ABS. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zusatz von Elastomeren verbessern, z. B. im Hinblick auf die Schlagzähigkeit von z. B. verstärkten Polyamiden. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten ermöglicht eine sehr große Zahl von Produkten mit unterschiedlichsten Eigenschaften.
- 15
- 20

- Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden.
- 25



Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen ausnahmslos über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

- 5 Bevorzugte Polyamide sind teilkristalline Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

- 10 Als Ausgangsprodukte kommen aliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, aliphatische und/oder aromatische Diamine wie z.B. Hexamethyldiamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, die isomeren Diamino-dicyclohexylmethane, Diaminodicyclohexylpropane, Bis-aminomethyl-cyclohexan, Phenylendiamine, Xylylendiamine, Aminocarbonsäuren wie z.B. Aminocaprinsäure, bzw. die entsprechenden Lactame in Betracht.  
15 Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

Besonders bevorzugt werden Caprolactame, ganz besonders bevorzugt  $\epsilon$ -Caprolactam eingesetzt.

20

Besonders geeignet sind weiterhin die meisten auf PA6, PA66 und anderen aliphatischen oder/und aromatischen Polyamiden bzw. Copolyamiden basierenden Compounds, bei denen auf eine Polyamidgruppe in der Polymerkette 3 bis 11 Methylengruppen kommen.

25

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide können auch im Gemisch mit anderen Polyamiden und/oder weiteren Polymeren eingesetzt werden.

30

Zusätzlich können die Polyamidformmassen noch Brandschutzmittel wie z. B. Phosphorverbindungen, organische Halogenverbindungen, Stickstoffverbindungen und/oder Magnesiumhydroxid, Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel wie z. B.

Gleitmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Schlagzähmodifikatoren wie z. B. Kautschuke oder Polyolefine u.ä. enthalten, vorausgesetzt, dass diese keine zu starke Absorption im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lasers aufweisen.

5 Als faserförmige Verstärkungsstoffe neben Glasfasern kommen Aramidfasern, Mineralfasern und Whisker in Betracht. Als geeignete mineralische Füllstoffe seien beispielhaft Kalziumcarbonat, Dolomit, Kalziumsulfat, Glimmer, Fluorglimmer, Wollastonit, Talkum und Kaolin genannt. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können die faserförmigen Verstärkungsstoffe und die mineralischen  
10 Füllstoffe oberflächenbehandelt sein.

Die Zugabe der Füllstoffe kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum Polyamid erfolgen. Erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Füllstoffe nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Polyamidschmelze in einem Extruder. Erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Füllstoffe  
15 vor oder während der Polymerisation, so kann die Polymerisation Phasen umfassen, in denen in Gegenwart von 1 bis 50 Gewichtsprozent Wasser gearbeitet wird.

Die Füllstoffe können bei der Zugabe schon als Partikel mit der letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikelgröße vorliegen. Alternativ können die Füllstoffe in Form von Vorstufen zugegeben werden, aus denen die letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikel erst im Laufe der Zugabe bzw. Einarbeitung entstehen.  
20

Als Brand- oder Flammenschutzmittel kommen beispielsweise roter Phosphor (DE-A-3 713 746 A 1 (= US-A-4 877 823) und EP-A-299 444 (= US-A-5 081 222), bromierte Diphenyle oder Diphenylether in Kombination mit Antimontrioxid und chlorierte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe (Dechlorane® plus von Occidental Chemical Co.), bromierte Styrol-Oligomere (z.B. in DE-A-2 703 419) und kernbromierte Polystyrole (z.B. Pyro-Chek 68® von FERRO Chemicals) in Frage.  
25

30

Als Synergist zu den genannten Halogenverbindungen werden z.B. Zinkverbindungen oder Eisenoxide eingesetzt.

5 Als weitere Alternative haben sich vor allem Melaminsalze als Flammschutzmittel besonders für unverstärkte Polyamide bewährt.

Darüberhinaus hat sich Magnesiumhydroxid als Flammschutzmittel für Polyamid seit langem bewährt.

10 Die Polyamid-Formmassen können neben Glasfasern zusätzlich kautschukelastische Polymerisate enthalten (oft auch als Schlagzähmodifikator, Elastomer oder Kautschuk bezeichnet).

15 Die erfindungsgemäßen teilaromatischen Polyester sind ausgewählt aus der Gruppe der Derivate der Polyalkylidenterephthalate, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Polyethylenterephthalate, der Polytrimethylenterephthalate und der Polybutylenterephthalate, besonders bevorzugt der Polybutylenterephthalate, ganz besonders bevorzugt des Polybutylenterephthalats.

20 Unter teilaromatischem Polyester versteht man Materialien, die neben aromatischen Molekülteilen auch aliphatische Molekülteile enthalten.

25 Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

30 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

5 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol.-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Propandiol-1,3- und/oder Butandiol-1,4-reste.

10 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol.-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbon-  
säure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

15 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Propan-  
diol-1,3- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol.-% anderer aliphatischer  
Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen  
enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol,  
Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-  
2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexan-  
diol-1,3 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-  
20 benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-  
cyclobutan, 2,2-bis-(3- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypro-  
poxypheyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

25 Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-  
wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z.B. in der  
DE-A 19 00 270 und der US-A 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Bei-  
spiele für bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trime-  
thylethan und -propan und Pentaerythrit.

30 Bevorzugt ist die Verwendung von nicht mehr als 1 Mol.-% des Verzweigungs-  
mittels, bezogen auf die Säurekomponente.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Propandiol-1,3 und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polyethylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

Die Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine intrinsische Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5, vorzugsweise 0,5 bis 1,3, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Weiterhin können die teilaromatischen Polyester Zusatzstoffe wie z.B. Füll- und Verstärkungstoffe wie z.B. Glasfasern oder mineralische Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Stabilisatoren, Fließhilfsmittel, Antistatika, und andere übliche Additive enthalten.

Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe und Verstärkungstoffe für die erfindungsgemäßen Formmassen können Glasfasern, Glaskugeln, Glasgewebe, Glasmatten, Aramidfasern, Kaliumtitanat-Fasern, Naturfasern, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, Bariumsulfat, Feldspat, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Kaolin, Wollastonit, u.a. zugesetzt werden, die auch oberflächenbehandelt sein können. Bevorzugte Verstärkungstoffe sind handelsübliche Glasfasern. Die Glasfasern, die im allgemeinen einen Faserdurchmesser zwischen 8 und 18 µm haben, können als Endlofasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern zugesetzt werden, wobei die Fasern mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem z.B. auf Silanbasis ausgerüstet sein können.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägter nadelförmiger Struktur verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D-(Länge Durchmesser)-Verhältnis von 8:1 bis 35:1, bevorzugt von 8:1 bis 11:1 auf. Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls oberflächenbehandelt sein.

Vorzugsweise enthält die Polyester-Formmasse 0 bis 50 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 40, insbesondere 10 bis 30 Gew.-Teile Füll- und/oder Verstärkungsstoffe zugesetzt. Es lassen sich ebenfalls Polyesterformmassen ohne Füll- und/oder Verstärkungsstoffe verwenden.

Als Flammenschutzmittel sind handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen geeignet. Auch mineralische Flammenschutzadditive wie Magnesiumhydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrate (z.B. DE-A 4 236 122) können eingesetzt werden. Als halogenhaltige, insbesondere bromierte und chlorierte Verbindungen seien beispielhaft genannt: Ethylen-1,2-bistetra-bromphthalimid, epoxidiertes Tetra-brombisphenol A-Harz, Tetra-brombisphenol-A-oligocarbonat, Tetra-chlorbisphenol-A-oligocarbonat, Penta-brompolyacrylat, bromiertes Polystyrol. Als organische Phosphorverbindungen sind die Phosphorverbindungen gemäß WO 98/17720 geeignet, z.B. Triphenylphosphat (TPP) Resorcinol-bis-(diphenylphosphat) einschließlich Oligomere (RDP) sowie Bisphenol-A-bis-diphenylphosphat einschließlich Oligomere (BDP), Melaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat und deren Mischungen. Als Stickstoffverbindungen kommen insbesondere Melamin und Melamincyanurat in Frage. Als Synergisten sind z.B. Antimonverbindungen, insbesondere Antimontrioxid und Antimonpentoxid, Zinkverbindungen, Zinnverbindungen wie z.B. Zinnstannat und Borate geeignet. Kohlenstoffbildner und/oder Tetrafluorethylenpolymerisate können zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen teilaromatischen Polyester können übliche Additive, wie Mittel gegen Wärmezersetzung, Mittel gegen Wärmevernetzung, Mittel gegen Beschädigung durch ultraviolettes Licht, Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, ggf. weitere Stabilisatoren enthalten.

5

Die erfindungsgemäßen teilaromatischen Polyesterformmassen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie z.B. Innenknetern, Extrudern, Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert. Bei dem Schmelzcompoundier- oder Schmelzextrudierschritt lassen sich weitere Zusätze wie z.B. Verstärkungstoffe, Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, und andere Additive zusetzen.

10

Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

15

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

20

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel sowie andere Farbmittel zugesetzt werden, falls diese nicht im Bereich des verwendeten Lasers absorbieren. Andernfalls dürfen sie nur in so geringen Mengen eingesetzt werden, dass zumindest noch eine teilweise Transmission des Laserlichtes möglich ist.

25

30

Als Keimbildungsmittel können z.B. Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

5 Gleit- und Entformungsmittel, welche üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-% eingesetzt werden, sind bevorzugt Esterwachse, Penterithrytstearat (PETS), langkettige Fettsäuren (z.B. Stearinsäure oder Behensäure), deren Salze (z.B. Ca- oder Zn-Stearat) sowie Amidderivate (z.B. Ethylen-bis-stearylamid) oder Montanwachse sowie niedermolekulare Polyethylen- bzw. Polypropylenwachse.

10 Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid genannt.

15 Besonders bevorzugt ist der zusätzliche Einsatz von kautschukelastischen Polymerisaten (oft auch als Schlagzähmodifikator, Elastomer oder Kautschuk bezeichnet).

Ganz allgemein handelt es sich dabei um Copolymerisate, die bevorzugt aus mindestens zwei der folgenden Monomeren aufgebaut sind: Ethylen, Propylen, Butadien, Isobuten, Isopren, Chloropren, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril und Acryl- bzw. 20 Methacrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Derartige Polymere werden z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), Seiten 392 bis 406 und in der Monographie von C.B. Bucknall, "Toughened Plastics" (Applied Science 25 Publishers, London, 1977) beschrieben.

Weiterhin können auch Mischungen von Kautschuktypen eingesetzt werden.

30 Als Farbmittel eignen sich sowohl organische als auch anorganische Pigmente und/oder Farbstoffe. Ruß ist gegebenenfalls in sehr geringen Mengen (bevorzugt <0,2



Gew.-%) Bestandteil der Pigmentmischung. Die Pigmente/ Farbstoffe und / oder Ruße können gegebenenfalls auch als Batch eingesetzt werden.

5 Beispiele für anorganische Pigmente sind Antimontrioxid, Antimonpentoxid, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat oder Bleisilikat, Lithopone, Titandioxid (Anatas, Rutil), Zinkoxid, Zinksulfid, Metalloxide wie Berlinerblau, Bleichromat, Bleisulfochromate, Chrom-antimon-titanat, Chromoxide, Eisenoxide, Kobaltblau, Kobaltchromblau, Kobaltnickelgrau, Manganblau, Manganviolett, Molybdatorange, Molybdätröt, Nickel-antimon-titanat, Ultramarinblau, sowie Metallsulfide wie Antimontrisulfid,  
10 Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfoselenide, Zirkonsilikate, Zirkonvanadiumblau, Zirkonpraseodymgelb.

15 Beispiele für organische Pigmente sind Antrachinon-, Azo-, Azomethin-, Benzanthron-, Chinacridon-, Chinophthalon-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Methin-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron-, Pyrrolpyrrol-, Thioindigopigmente sowie Metallkomplexe von z. B. Azo-, Azomethin-, Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen.

20 Als polymerlösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, wie solche der Anthrachinonreihe, beispielsweise Alkylamino-, Amino-, Arylamino-, Cyclohexylamino-, Hydroxy-, Hydroxyamino- oder Phenylmercaptoanthrachinone, sowie Metallkomplexe von Azofarbstoffen, insbesondere 1:2-Chrom- oder Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen, sowie Fluoreszenzfarbstoffe, zum Beispiel solche aus der Benzthiazol-, Cumarin-, Oxarin- oder Thiazinreihe.

25 Die polymerlöslichen Farbstoffe können auch in Kombinationen mit Füllern und/ oder Pigmenten, insbesondere mit anorganischen Pigmenten wie Titandioxid eingesetzt werden.

30 Erfindungsgemäß können Pigmente und/oder polymerlösliche Farbstoffe verwendet werden. Die verwendeten Farbstoffe oder Pigmente dürfen im NIR-Spektralbereich

keine oder nur eine sehr geringe Absorption aufweisen und sollten mit den erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Polymeren verträglich sein.

5 Geeignete Pigmentzusätze sind beispielsweise Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen, wie Behensäure oder Stearinsäure, deren Amide, Salze oder Ester, wie Aluminiumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, oder Magnesiumbehenat, sowie quartäre Ammoniumverbindungen, wie Tri-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylbenzylammoniumsalze, Wachse, wie Polyethylenwachs, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, hydriertes oder dimerisiertes Kolophonium, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Paraffindisulfonsäuren oder Alkylphenole.

10 Erfindungsgemäß bevorzugt sind Farbstoffe vom Pyrazolon-, Perinon- und Anthrachinontyp, weiterhin vom Methin-, Azo- und Cumarin-Typ.

15 Ebenfalls bevorzugt sind die metallhaltigen Pigmente, wie die anorganischen Pigmente und die Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, Azomethin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyrrolopyrrol- und Thioindigo-Farbmittel und Wismut-Vanadat.

20 Weiterer Gegenstand der Anmeldung sind Formteile aus der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse und die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmasse zur Herstellung von Formteilen, die durch Laserdurchstrahlungsschweißen mit anderen Formteilen verbunden werden.

25 Weiterer Gegenstand sind verbundene Formteile, die durch Laserdurchstrahlungsschweißen gefügt wurden und bei denen mindestens ein Teil aus der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse besteht.

Beispiele

- 5 Unverstärktes PA 6 (Durethan B30S, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, rel. Viskosität = 3,0) bzw. glasfaserverstärktes PA 6 (Durethan BKV30, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, rel. Viskosität = 3,0) und  
10 glasfaserverstärktes PA 66 (Durethan AKV 30, Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, rel. Viskosität = 3,0) wurden mit Ruß (Vergleichsversuche, Verwendung von Masterbatchen) bzw. Mischungen organischer Farbmittel physikalisch vermischt und durch Compoundierung auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 32 der Fa. Werner und Pfleiderer) bei Massetemperaturen von 260 bis 300°C  
15 homogen eingefärbt. Die Schmelze wurde anschließend durch ein Wasserbad abgesponnen und granuliert. Alle Viskositätsmessungen wurden in m-Kresol (1%ige Lösung, T = 25°C) durchgeführt.
- 20 Das erhaltene Granulat wurde auf einer Spritzgießmaschine des Typs Arburg 320-210-500 unter formmasseüblichen Bedingungen (Massetemperaturen von 250 bis 290°C, Werkzeugtemperaturen von 70 bis 90°C) für Lasertransmissionsmessungen und Schweißversuche zu 2 mm bzw. 4 mm dicken Farbmusterplatten (60mm x 40 mm) verarbeitet.
- Beispiele für Zusammensetzung und Eigenschaften von erfindungsgemäßen Formmassen bzw. von Vergleichsmaterial sind in Tabellen 1 bis 4 angegeben.

Tab. 1. Zusammensetzung der Formmassen

		Bsp. 1	Bsp. 2	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3	Vgl. 4	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl. 5	Vgl. 6
PA6 <sup>1)</sup>	Gew. [%]	97,77	99,62	99,8	99,9	69,8	69,9	69,77	69,62	100	70
Ruß <sup>2)</sup>	Gew. [%]	-	-	0,2	0,1	0,2	0,1				
Glasfaser 3)	Gew. [%]					30	30	30	30		30
Macrolex Gelb 3G <sup>4)</sup>	Gew. [%]	0,04	0,06		-			0,04	0,06		
Macrolex Rot EG <sup>5)</sup>	Gew. [%]	0,12	0,20		-			0,12	0,20		
Macrolex Grün 5B <sup>6)</sup>	Gew. [%]	0,07	0,12		-			0,07	0,12		

- 1) PA6 der Viskosität = 3,0, Handelsprodukt Bayer AG, Leverkusen, Deutschland, dem übliche Additive in üblichen Mengen und konstanten Konzentrationen (0,01 – 0,5 %) als Nukleierungsmittel (Mikrotalkum), Hitzestabilisator (CuI/KBr) und Entformungsmittel (Montanesterwachs) zugemischt sein können,
- 2) absolute Rußmenge in Gew.-%; eingesetzt wurde Masterbatch UN2014 50%ig von Fa. Cabot,
- 3) CS 7928; Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen, Deutschland
- 4) Handelsprodukt der Bayer AG, Pyrazolonfarbstoff, Solvent Yellow 93, Colour Index 48160
- 5) Handelsprodukt der Bayer AG, Perinonfarbstoff, Solvent Red 135
- 6) Handelsprodukt der Bayer AG, Anthrachinonfarbstoff, Solvent Green 3, Colour Index 61565

#### Durchführung und Ergebnisse der Lasertransmissionsmessungen

- Die Musterplatten aus dem IR-Laser-absorbierenden und dem IR-Laser-transparenten Material wurden beide mit einer Transmissionsmessanordnung, bestehend aus einem

Spektralphotometer und einer Photometerkugel, vermessen, die sowohl direkt transmittiertes Licht als auch gestreutes Licht erfasst. Für die IR-Laser-absorbierenden Proben werden im NIR-Spektralbereich zwischen 800 und 1200 nm Messwerte von <0.1% erhalten, während das IR-Laser-transparente Material ein Transmissionsniveau von typischerweise 20 bis 70% aufweist.

5

Tab. 2: Ergebnisse der Transmissionsmessungen\*

		Bsp. 1	Bsp. 2	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3	Vgl. 4	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl. 5	Vgl. 6
Weilenlänge [nm]	Proben- dicke [nm]										
400	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
500	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
600	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
700	2	1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,5	<0,1	53	53
800	2	49	48	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	48	47	56	57
900	2	55	55	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	54	54	58	59
1000	2	59	60	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	58	59	61	62
1100	2	62	63	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	61	62	63	65
1200	2	45	45	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	48	49	45	51
1300	2	64	64	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	64	65	64	67
1400	2	53	54	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	56	57	53	59
400	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
500	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
600	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1		
700	4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	34	30
800	4	26	24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	22	21	36	32
900	4	31	30	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27	28	36	33
1000	4	35	34	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	30	31	37	35
1100	4	37	37	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	33	34	38	37
1200	4	16	16	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	19	19	16	22
1300	4	36	36	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	36	37	36	40
1400	4	24	24	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	27	28	23	31

\*Gesamttransmission [%], Messgerät PE Lambda900, 0°/diffus, Ref. Luft T=100%,

5

Messung teilweise mit Abschwächer

Da es sich bei allen Proben um sehr stark streuendes Material handelt, wurde die Gesamttransmission als Summe aus direkter und diffuser Transmission ausgewertet.

5 Die Proben entsprechend den Vergleichsbeispielen weisen bei 1000 nm und im benachbarten Wellenlängenbereich praktisch keine Transmission sondern eine fast vollständige Absorption auf, während die erfindungsgemäß eingefärbten Proben Bsp. 1 bis 4 eine noch hohe Transmission zeigen, wobei dies die Gesamttransmission (bestehend vorwiegend aus diffusen Strahlungsanteilen) ist. Die Messwerte für die Transmission der erfindungsgemäß eingefärbten Proben liegen nur geringfügig unter  
10 den Werten, die für nicht eingefärbtes Material Vgl. 5 und 6 gemessen wurden.

Zusätzlich zur Vermessung der PA-Proben wurde die Transmission von 1 und 4 mm dicken Farbmusterplättchen aus Polycarbonat, eingefärbt mit erfindungsgemäßen Farbmittelkombinationen entsprechend Beispiel 1 und 2 bestimmt. Als Referenzma-  
\* 15 terial diente nicht eingefärbtes Polycarbonat. Da mit Polycarbonat keine Streuung auftritt, lässt sich hier ein schichtdickenunabhängiger Extinktionskoeffizient bestimmen, der bei den beiden untersuchten erfindungsgemäßen Einfärbungen für den VIS-Spektralbereich (400 nm bis 700 nm) bei  $E > 4$  und für den NIR-Spektralbereich (700 nm bis 1200 nm) bei  $E < 0.002$  liegt.

20

#### Durchführung und Ergebnisse der Laserschweißversuche

Zur Überprüfung der Eignung der Formmassen für Laserdurchstrahlschweißen wurden Schweißversuche mit einem Nd-Yag Laser durchgeführt. Die laserstrahltrans-  
25 parenten Musterplatten wurden auf eine Breite von 20mm gesägt.

Die Proben wurden in eine Vorrichtung gespannt und im T-Stoß wie in der Abbildung 1 zu sehen miteinander gefügt. Die 2mm Proben wurden mit ca. 20 Watt mit 6mm/s und 2 Scans und die 4mm Proben mit ca. 35 Watt und 4 Scans  
30 geschweißt.

Ein Scan bedeutet das Abfahren der kompletten Breite der Probe mit aktiviertem Laserstrahl.

Die als T-Stoß geschweißten Proben wurden wie in Abbildung 2 dargestellt in einem Zugversuch bis zum Bruch belastet.

Die dabei gemessene Kraft wurde über die Schweißfläche zu einer Zugfestigkeit umgerechnet. Die erzielten Festigkeitswerte liegen auf einem guten Niveau.

Tab. 3: Ergebnisse der Zugversuche an laserdurchstrahlgeschweißten Platten

		Zugfestigkeit in N/mm <sup>2</sup>	
		Wanddicke	
Materialpaarung		2mm	4mm
Material 1*	Material 2		
Bsp. 3	Vgl. 3	46,1	75,9
Bsp. 4	Vgl. 3	47,3	68,4
Bsp. 3	Vgl. 4	50,0	74,6
Bsp. 4	Vgl. 4	39,2	63,1
Vgl. 4	Vgl. 3	Nicht verschweißbar	Nicht verschweißbar
Vgl. 3	Vgl. 3	Nicht verschweißbar	Nicht verschweißbar

\* Als Material 1 wird hier das Formteil/Material verstanden, das zuerst mit dem Laserstrahl in Kontakt kommt.

Die Beurteilung der Oberflächenqualität erfolgte durch Glanzmessung an mittig über Stangenanguss angespritzten Rechteckplatten (155x75x2 mm<sup>3</sup>). Zur besseren Differenzierung wurden die Platten unter unterschiedlichen Einspritzgeschwindigkeiten gefertigt, wobei erfahrungsgemäß die Oberflächenqualität, d.h. vor allem der Ober-



5 flächenglanz, von unverstärktem PA 6 und von glasfaserverstärktem PA6 bei sonst konstant gehaltenen Verarbeitungsbedingungen mit steigender Einspritzgeschwindigkeit zunimmt. Aus Tab.4 wird klar ersichtlich, dass mit den erfindungsgemäß eingefärbten Polyamidformmassen bei niedrigen Einspritzgeschwindigkeiten Platten mit höherem Oberflächenglanz resultieren als mit Formmassen, die mit herkömmlichen Farbmitteln (Ruß) eingefärbt sind.

Tab. 4: Ergebnisse der Glanzmessung nach DIN 67530

	Vgl.3	Vgl. 4	Bsp. 3	Bsp. 4
Einspritzgeschwindigkeit [mm/s]				
10	1	1	4	6
20	3	3	26	26
30	6	8	42	44
40	12	15	43	52
50	18	23	43	47
60	25	29	44	46
70	30	37	41	48

10

Die Beurteilung des dunklen Farbeindrucks erfolgte durch farbmetrische Charakterisierung der bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 50 mm/s hergestellten Rechteckplatten mit einem Spektralphotometer Ultra Scan XL der Fa. Hunter. Die Reflexionsmessungen wurden bei polychromatischer Probenbeleuchtung mit der Meßgeometrie 0°/8° mit Glanz für die Normlichtart D65/10° nach DIN 5033 durchgeführt. Als dunkel werden Farben mit Normfarbwerten  $Y < 30$ , bevorzugt  $< 20$ , besonders bevorzugt  $< 10$  empfunden.

15

Tabelle 5:      Ergebnisse der farbmetrischen Charakterisierung

	Vgl. 3	Vgl. 4	Bsp.3	Bsp. 4
Normfarbwert Y	4,89	4,91	4,59	4,57

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, die mit Kombinationen von mindestens zwei Farbmitteln so eingefärbt sind, dass ein dunkler Farbeindruck (Normfarbwert  $Y < 30$ ) der Formmasse resultiert und dass im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ( $\leq 10\%$ ) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von  $> 10\%$  bei Bestrahlen mit LASER-Licht auftritt.
2. Formmasse nach Anspruch 1, die im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ( $\leq 5\%$ ) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von  $> 20\%$  aufweist und die Formmasse einen dunklen Farbeindruck (Normfarbwert  $Y < 30$ ) liefert.
3. Formmasse nach Anspruch 1, die im Bereich des sichtbaren Lichtes (400 nm bis 700 nm) bei mindestens einer Schichtdicke, die im Bereich von 0,4 bis 5 mm liegen kann, geringe oder keine Transmission ( $\leq 1\%$ ) und im Wellenlängenbereich von 700 nm bis 1200 nm zumindest in spektralen Teilbereichen Transmission von  $> 30\%$  aufweist und einen dunklen Farbeindruck (Normfarbwert  $Y < 30$ ) liefert.
4. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1 enthaltend Polyamide und/oder Polyester und/oder 10 bis 60 % Glasfasern.
5. Thermoplastische Formmasse gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei die Farbmittelkombination ausgewählt sind aus den Farbstoffen vom Pyrazolon-, Perinon- und Anthrachinon-, Methin-, Azo-, und Cumarin-Typ und/oder metallhaltigen Pigmenten, wie anorganische Pigmen-

ten und Metallkomplexen von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, Azomethin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyrrolopyrrol- und Thioindigo-Typ und Wismut-Vanadat.

- 5      6.      Formteile aus thermoplastischen Formmassen gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche.
7.      Verwendung von Formmassen nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche zur Herstellung von Formteilen, die durch Laserdurchstrahl-
- 10      schweißen mit anderen Formteilen verbunden werden.
8.      Verbundene Formteile die durch Laserdurchstrahlenschweißen gefügt wurden und bei denen mindestens ein Teil aus einer thermoplastischen Formmasse gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche besteht.
- 15

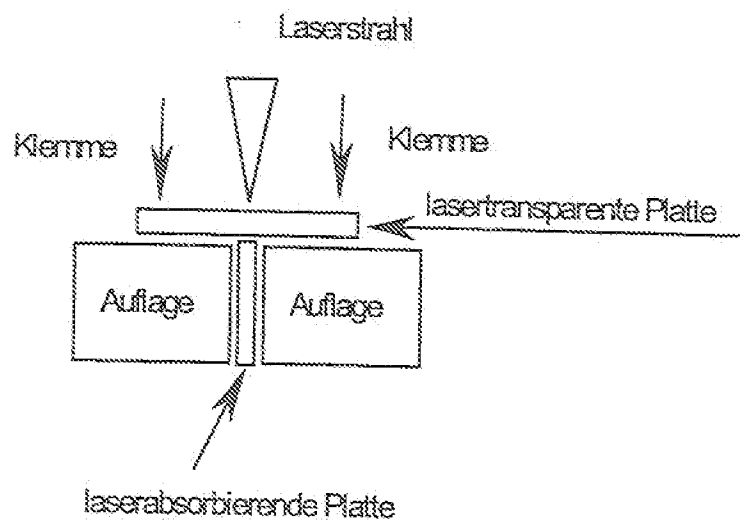


Abbildung 1

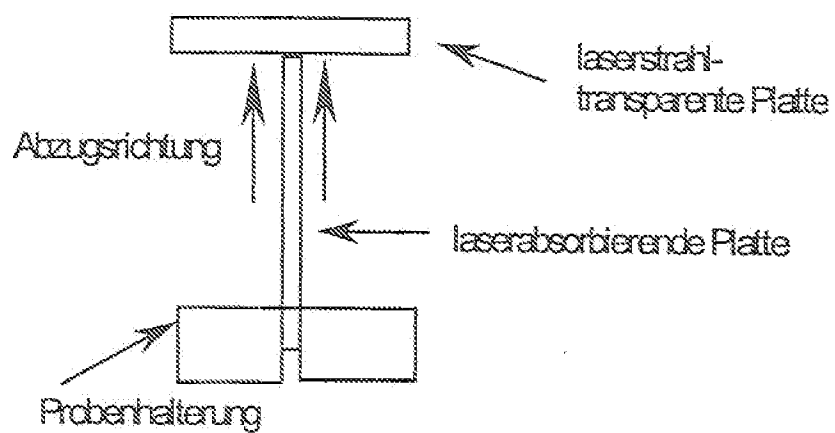


Abbildung 2

PCT/EP 00/12159

IPC 7 C08K3/00 C08K5/00 B29C65/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

3. THE IS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

2. DOCUMENTS CORRESPOND TO THE EFFICIENT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 95 26869 A (MARQUARDT GMBH ET AL.)  12 October 1995 (1995-10-12)  page 4, paragraph 2; claims  page 5, paragraph 1  page 13, last paragraph -page 14,  paragraph 1  &amp; EP 0 751 865 A  8 January 1997 (1997-01-08)  cited in the application</p> <p style="text-align: center;">-----  -/--</p>	1-8

X

Further documents are listed in the continuation of box C.



Parent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

<sup>1</sup>D document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Δ\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2001

Date of mailing of the international search report

09/04/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5815 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2046, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer \_\_\_\_\_

Boeker, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/12159

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HAENSCH D ET AL: "HARTE UND WEICHE KUNSTSTOFFE MIT DIODENLASER VERBINDEN. JOINING HARD AND SOFT PLASTICS WITH A DIODE LASER" KUNSTSTOFFE, DE, CARL HANSER VERLAG, MUNCHEN, vol. 88, no. 2, 1 February 1998 (1998-02-01), pages 210-212, XP000732887 ISSN: 0023-5563 cited in the application page 210, right-hand column; figure 2	1-8
A	BECKER F ET AL: "TRENDS BEI SERIEN-SCHWEISSVERFAHREN" KUNSTSTOFFE, DE, CARL HANSER VERLAG, MUNCHEN, vol. 87, no. 11, 1 November 1997 (1997-11-01), pages 1632-1634, 1636,, XP000721896 ISSN: 0023-5563 cited in the application page 1638, right-hand column -page 1640	1-8
A	POTENTE H ET AL: "LASER-DURCHSTRAHLSCHWEISSEN VON PE-HD" KUNSTSTOFFE, DE, CARL HANSER VERLAG, MUNCHEN, vol. 87, no. 3, 1 March 1997 (1997-03-01), pages 348-350, XP000703688 ISSN: 0023-5563 cited in the application page 348, right-hand column	1-8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12159

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9526869 A	12-10-1995	AT 166026 T	15-05-1998
		DE 19510493 A	05-10-1995
		DE 59502175 D	18-06-1998
		EP 0751865 A	08-01-1997
		ES 2119415 T	01-10-1998
		JP 9510930 T	04-11-1997
		US 5893959 A	13-04-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. ationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12159

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/00 C08K5/00 B29C65/16

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 26869 A (MARQUARDT GMBH ET AL.) 12. Oktober 1995 (1995-10-12) Seite 4, Absatz 2; Ansprüche Seite 5, Absatz 1 Seite 13, letzter Absatz -Seite 14, Absatz 1 & EP 0 751 865 A 8. Januar 1997 (1997-01-08) in der Anmeldung erwähnt  ----- -/-	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*I\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
Y	<p>HAENSCH D ET AL: "HARTE UND WEICHE KUNSTSTOFFE MIT DIODENLASER VERBINDEN. JOINING HARD AND SOFT PLASTICS WITH A DIODE LASER"</p> <p>KUNSTSTOFFE,DE,CARL HANSER VERLAG. MÜNCHEN, Bd. 88, Nr. 2, 1. Februar 1998 (1998-02-01), Seiten 210-212, XP000732887 ISSN: 0023-5563 in der Anmeldung erwähnt Seite 210, rechte Spalte; Abbildung 2</p>	1-8
A	<p>BECKER F ET AL: "TRENDS BEI SERIEN-SCHWEISSVERFAHREN"</p> <p>KUNSTSTOFFE,DE,CARL HANSER VERLAG. MÜNCHEN, Bd. 87, Nr. 11, 1. November 1997 (1997-11-01), Seiten 1632-1634,1636,, XP000721896 ISSN: 0023-5563 in der Anmeldung erwähnt Seite 1638, rechte Spalte -Seite 1640</p>	1-8
A	<p>POTENTE H ET AL: "LASER-DURCHSTRAHLSXHWISSEN VON PE-HD"</p> <p>KUNSTSTOFFE,DE,CARL HANSER VERLAG. MÜNCHEN, Bd. 87, Nr. 3, 1. März 1997 (1997-03-01), Seiten 348-350, XP000703688 ISSN: 0023-5563 in der Anmeldung erwähnt Seite 348, rechte Spalte</p>	1-8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9526869 A	12-10-1995	AT 166026 T	15-05-1998
		DE 19510493 A	05-10-1995
		DE 59502175 D	18-06-1998
		EP 0751865 A	08-01-1997
		ES 2119415 T	01-10-1998
		JP 9510930 T	04-11-1997
		US 5893959 A	13-04-1999

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)